

JP 57-51772

DERWENT-ACC-NO: 1982-36265E

DERWENT-WEEK: 198218

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Powdery adhesive - comprising epoxy!
resin solid at room temp., hardening agent solid at room temp. and graphite

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD[TOAG]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0126049 (September 12, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 57051772 A		March 26, 1982	N/A
006	N/A		

INT-CL (IPC): C08K003/04, C08L063/00 , C09J003/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57051772A

BASIC-ABSTRACT:

A powdery adhesive is composed of solid epoxy resin at room temp., a solid hardening agent at room temp., and graphite and the graphite is melted (sic), mixed with the epoxy resin or hardening agent and then pulverised. The adhesive is of heat-curable type and is applied to material having oil film and melted to fix to have high peeling strength and high shearing strength.

The solid epoxy resin is one having at least 1 oxiran ring per mol. e.g. bisphenol A type epoxy resin having up to 450 g/eq. epoxy eq. and novolak type epoxy resin having degree of polymerisation up to 7 or polyfunctional epoxy cpd., e.g. triglycidyl isocyanurate. The hardening

agent is e.g. acid
anhydride, e.g. phthalic anhydride, maleic anhydride,
trimellitic anhydride and
pyromellitic anhydride, acid hydrazide, terminal carboxylic
acid type
polyester, terminal carboxylic type polyacrylate, high mol.
wt. polyamide
amine, epoxy resin amine adduct, epoxy resin acid adduct,
dicyandiamide,
imidazole cpd., imidazoline cpd., triphenyl phosphate,
aminosulphone cpd. long
chain amine cpd. etc.

TITLE-TERMS: POWDER ADHESIVE COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN
SOLID ROOM TEMPERATURE
HARDEN AGENT SOLID ROOM TEMPERATURE GRAPHITE

DERWENT-CLASS: A21 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E1; A08-D01; A08-R03; A12-A05C; A12-S09;
G03-B02E2;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0204 0224 0231 0486 1282 3183 3184 1283 1288
1351 1373 1601 1999
2000 2002 2020 2217 2220 2285 2287 2294 2297 2299 2300 2301
2326 2332 2541 2585
3252 2685
Multipunch Codes: 013 04- 074 081 106 140 141 143 169 175
177 199 220 221 226
228 231 239 24& 240 273 307 308 310 311 336 341 368 37& 386
392 393 394 400 44&
473 48- 54& 546 575 583 589 597 600 609 654 688 720 721

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—51772

⑤ Int. Cl.³

C 09 J 3/16
 // C 08 K 3/04
 C 08 L 63/00

識別記号

CEH
 CAH

庁内整理番号

7102—4 J
 6911—4 J
 7342—4 J

④ 公開 昭和57年(1982)3月26日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 粉末状接着剤

⑯ 特 願 昭55—126049

⑰ 出 願 昭55(1980)9月12日

⑱ 発 明 者 浦本義人

名古屋市港区船見町1—1 東亞
 合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 広瀬俊良

名古屋市港区船見町1—1 東亞
 合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 東亞合成化学工業株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1
 号

明 細 書

1. 発明の名称

粉末状接着剤

2. 特許請求の範囲

常温固体のエポキシ樹脂と常温固体の硬化剤及び黒鉛からなり、黒鉛が前記エポキシ樹脂または前記硬化剤に溶融混合粉^(後)末化されることにより配合されてなる粉末状接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加熱硬化型接着剤に関するものであり、油膜を有する被着材に対し、施工、融着固定し、加熱接着後、高はくり強度、高せん断強度を有する粉末状接着剤に関するものである。

従来、種々の接着工法において、接着界面における汚れ、油膜は接着不良の大きな原因になるものとして、特に問題とされ、接着施工の前処理として、種々の溶剤による洗浄、界面研磨等が必須とされてきた。近時、接着工法が進歩するにともない、面倒な前処理をなくし、多少の汚れがあつたとしても充分な接着強度を有する

油面接着性のある接着剤が要求されてきている。

油面接着性のある接着剤が開発されれば各種工業において防錆油、プレス油などをほどこした冷間圧延鋼板に特別な脱脂処理を行うことなく各種シーラント、接着剤を塗布し、塗装、組立てを行うことができ大巾な工程改善が出来る。

しかしながら、現在の接着剤の分野に於て、構造的強度を有する接着剤で油面接着性をもつものは少く、例えば二液型アクリル系接着剤、ペースト状エポキシ接着剤などが知られているにすぎない。このような液状またはペースト状接着剤に比して、粉末状接着剤は施工方法において特有なメリットを有している。例えば、粉体散布機、静電塗装機を用いることにより部分塗布、均一塗布が可能で、塗布粉体を照射、伝熱等により融着することにより、流れ出し、飛散などの汚れのないクリーンな接着剤塗布物ができ、又、打ち抜き、曲げ加工など種々な加工ができること、接着性能を失うことなく一時的な保管、運搬ができること、更にはそれら

を利用して接着剤施工から接着工程に至るラインをかなり自由に組むことができるなどの利点を有する。しかしながら粉末状接着剤は被着材油面に対する施工、さらにその後の融着、接着などが困難であつた。即ち、粉末状接着剤による接着プロセスを組む際、粉末施工後、粉末を固定するため、加熱融着という工程をとることが必要であるが、被着材油面（平均油膜1 μ m以上）に対し、粉末施工後、加熱融着しても、表面油膜のせいで密着力が劣り、曲げ、衝撃等によりはがれやすく、又、続いて加熱硬化接着しても、はくり強度、せん断強度などの接着強度が大巾に低下する傾向があつた。本発明者等は被着材油面に対するこれら融着時の密着性及び、加熱硬化後の接着強度の向上につき鋭意検討の結果、利用価値の高い粉末状で油面接着性のある接着剤を見出し本発明を完成した。

粉末状接着剤は

- ① 溶剤を含まず、環境汚染がない。
- ② フィルム状接着剤などに比べ、種々の形状

3

- ④ 接着剤のアプリケーションに適し、機械特性にすぐれている。

前記の特長を有する本発明の粉末状接着剤は接着剤を融着した後の打ち抜き加工時に於て用いるプレス油の除去も不要となる点、又、防錆油、プレス油等の溶剤による脱脂における環境汚染の問題もあわせ考えると、本発明の接着剤を使用した接着工法は、経済上、工程上、環境上の点で工業的価値は高い。

本発明にて使用する常温固体のエポキシ樹脂とは、常温（25℃）にて固体状の一分子中に少なくとも1個以上のオキシラン環を有するエポキシ樹脂化合物であり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂においてはエポキシ当量が、450g/eq. 以上のもの、ノボラック型エポキシ樹脂においては重合度7以上のもの、あるいはトリグリシジルイソシアヌレートなど多官能エポキシ化合物などがある。又、常温固体の硬化剤とは、25℃にて固体状のエポキシ樹脂用硬化剤であり、例えば、酸無水物（無水フタ

5

や、部分的な塗布面に塗布することが容易で、シンプルな接着ラインを組むことができる。

- ⑤ 液状、ペースト状の接着剤に比べ、べとつきがなく、さらに融着後の保管が可能で接着ラインを組む上で自由度が高くなる。

など有利な特長を有するものであるが、本発明方法における粉末状接着剤は更に次の特長を有する。

- ① 接着剤に導電性を附与することが可能で導電性やファイラー効果を利用した用法例えば超音波や高周波誘導による加熱接着プロセスを組むことができ、工業的に高速接着が可能となる。
- ③ 種々の油面材料に対し粉末施工、融着、接着が可能となり、基材の脱脂を行うことなく工業的に有利な接着ラインを組むことができる。
- ⑥ 加熱硬化型の接着剤でありながら卓越した粉末の保存安定性を有する。

4

ル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸など）、酸ヒドラジド（アジピン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジドなど）、末端カルボン酸型ポリエステル、末端カルボン酸型ポリアクリレート、高分子量ポリアミドアミン、エポキシ樹脂アミン付加物、エポキシ樹脂酸付加物、ジシアンジアミド、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、トリフェニルホスフィン、アミノスルホン化合物、長鎖アミン化合物及びそれらの混合物などである。

本発明の接着剤におけるエポキシ樹脂とその硬化剤の配合割合は、一般的に採用されている量の割合で充分である。

本発明における黒鉛は天然又は人工的に作られたもので黒鉛構造を少なくとも部分的に持つものであつて、天然黒鉛は他の鉱物と同じ地下資源であつて、地熱と高い地圧によつて長年月の間に黒鉛化した天然品を精練、粉碎したものである。人造黒鉛はピッチ、コークス、アセチレン

6

等の炭素化合物を2000℃以上の高温下で熱処理して黒鉛化したものである。このような黒鉛が、前記のエポキシ樹脂または硬化剤に熔融混合後粉末化されることによつて配合されているという本発明の特徴の一つによつて、本発明は粉末状接着剤であつて油面を有する被着材に対する接着性を有し施工、融着、接着の各工程が容易に出来る接着剤を提供するものである。粉末状接着剤を使用するには、施工、融着、接着の3工程が必要であり、油面を持つ被着材面に対しては次のとき種々の要求がある。

「油面施工」油面に対し散布、静電塗布などの手法で塗布された粉末状接着剤が、油を吸収し、油面で定着すること。

「油面融着」油面に施工定着した粉末状接着剤が照射炉、雰囲気炉などで融点以上に加熱され融着固定すること。

この場合、融着固定された接着剤と被着剤の一体物は移動、保管、洗浄（水洗、アルカリ洗浄などの

7

る方法。

- (2) 粉末状の無機フィラーとして、粉末状接着剤に配合する方法。
- (3) 熱可塑性樹脂に熔融混合し、粉碎、配合する方法。

しかしながら本発明の成分である黒鉛以外の上記油吸収性のある無機フィラーのみを(1)～(3)の方法にて配合した接着剤は油面融着性、油面接着性が低いもしくは全くなく、実用に供し得ない。又、黒鉛を(2)の方法にて配合した接着剤は、油面接着性は充分実用に供し得るのであるが、油面融着性がなく、種々の加工、水洗などにより接着剤層が脱落する。さらに、黒鉛を(3)の方法にて配合する場合は本来熱可塑性樹脂は分子量が大きいので熔融粘度が高く黒鉛を配合することにより更に高粘度となり、接着剤の流動性が損われ油面に対する接着強度が低下すること、油面融着性が低く、加工、水洗等により接着剤層が脱落すること、および熱可塑性樹脂自体の熔融粘度が高いため、黒鉛の熔融混合に

9

脱脂等）、曲げ、打抜き加工等の操作に耐えることが必要である。

「油面接着」油面融着固定された接着剤と被着材の一体物を新たな油面である被着材と合わせ加熱、加圧接着できること。

以上の3工程行方場合の各要求に対して、本発明の接着剤はきわめて良好な性能を有するのである。

本発明の黒鉛以外の無機フィラー、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム系のもの、あるいは前記黒鉛以外の炭素化合物即ち汎用カーボンブラックなどはいずれも油吸収性を有するものであり、又、黒鉛および他の無機フィラーを粉末状接着剤に配合する手段としては、本発明における手段も含めて次の様な3つの手段がある。

- (1) 本発明のように常温固体のエポキシ樹脂又は常温固体の硬化剤に熔融混合し、粉碎配合す

8

は困難を伴い、均一配合がむずかしいこと等の点に問題がある。これに対して黒鉛が本発明手段により配合された本発明の接着剤では、黒鉛粒子自体が常温固体のエポキシ樹脂又は硬化剤により包含され、吸油性能が著るしく劣ると予想されるのに反し、良好な油面施工性、油面融着性、油面接着性を示すのであつて、この結果は驚くべきことである。

本発明の粉末状接着剤に対しては、種々の熱可塑性樹脂を配合することも可能であり、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、エチレンビニルアセテート樹脂及びそのケン化物、ポリメタクリレート等がある。

これらの熱可塑性樹脂が本発明接着剤に配合されると、融着固定した後の接着強度、特にはくり強度を上げる機能を示し、はくり応力の強くなる接着部位には前記のような熱可塑性樹脂を配合したものが最適である。その配合方法は熱可塑性樹脂粉末として配合する方法、熱可塑

10

性樹脂に他の成分例えば無機フィラー、可塑剤、流れ調整剤、難燃剤、酸化防止剤などの種々の添加剤を熔融混合した後に粉碎配合する方法、あるいは常温固体のエポキシ樹脂または常温固体の硬化剤の一部と熔融混合し、粉碎配合する方法のいずれもが可能であり、その配合割合は、粉末状接着剤全量に対し、熱可塑性樹脂として2～50重量%、好ましくは、5～20重量%である。2重量%未満の場合は粉末状接着剤の融着固定後の接着はくり強度の改善には効果なく、50重量%を超える場合は粉末状接着剤の熱硬化性樹脂としての性能を損い、耐熱性を落し、又、接着強度自体の低下をまねく。

黒鉛の配合割合は全粉末状接着剤に対し5～50重量%の範囲にあることが好ましい。

黒鉛が5%未満では、本発明における油面融着性や接着性が不十分となり、50%をこえる場合は、融着や接着に際し流動性が失なわれ十分な接着力が出ない。熔融配合は攪拌機及び加熱

装置の付属したタンク式の混合機にてエポキシ樹脂又はその硬化剤と黒鉛を熔融混合する方法、加熱装置付ニーダーを用いて熔融混合する方法、スクリー式押出機による方法などにより実施できる。黒鉛とエポキシ樹脂を熔融混合する時の比率は、黒鉛を60重量%以下で配合することが好ましく、黒鉛と硬化剤を熔融混合する時の比率も黒鉛60重量%以下が好ましい。熔融配合条件は温度100～300℃、時間1～100分であつて、用いる樹脂や硬化剤の融点以上の温度で均一に黒鉛が分散できる条件を設定すれば良い。

黒鉛を配合したエポキシ樹脂や硬化剤は、黒鉛が配合されていない場合も同様であるが、ジョークラフシャー、~~ロータリークラフシャー~~、ハンマーミル、ロータリークラフシャー、デイスクラフシャーなどにより粗砕し、場合によつては更にボールミル、衝撃粉碎機、ジェットミル、ハンマーミル、ジェットマイザーなどにより微粉碎する。得られた粉末は分級することによつ

11

て粒径を用いる目的に応じて選定することが好ましい。通常平均粒径10～500ミクロンが用いられる。

熱可塑性樹脂の粉碎は、液体窒素等で冷却して粉碎することが好ましい。

本発明において、可塑剤、他の充填剤、安定剤、流れ調整剤、他の樹脂成分の配合などは、粉体特性、加熱時の流動特性、接着性能、接着耐久性の向上などの目的で可能であり、例えば顔料、防錆顔料などは粉末状接着剤に対し、0.1～5重量%の割合で、エポキシ樹脂、硬化剤等に熔融混合して配合しても良く、粉末状で配合しても良い。又、~~シリコン~~系、チタン系などのカップリング剤も添加無機フィラー、無機セシイなどの密着性向上もしくは、接着耐久性向上の目的で、粉末状接着剤に対し、0.01～1重量%の割合で、フィラーに含浸もしくはエポキシ樹脂硬化剤に熔融混合などの方法で配合することが可能である。

粉末組成物の混合は均一な混合が得られれば充

12

分であり特に限定するものでなく、V型、S型、リボン型のタンブラーや、タービン型混合機により実施できる。

本発明において適合する被着材としては鉄、亜鉛、アルミニウムなどを含む金属、各種メッキ鋼板、プラスチック、~~炭素~~木、紙、石膏、セメント~~等~~建材、ガラス、陶磁器などがあげられる。本発明接着剤は防錆油、プレス油などの種々の鉱油、植物油などが付着している被着材油面に施工、融着し接着するのに適するが、施工法としては、粉末状接着剤の通常の施工方法、例えば、メッシュロール、グラビアロール型散布機、フルイ振動式散布機、静電塗布、粉末かきとり定量落下、スクリーン印刷、溶射ガンなどによる方法が可能であり、融着は、エポキシ樹脂などの主成分の融点以上の温度（通常は融点+10℃～50℃）にて短時間（通常は30秒～5分間）加熱融着することにより行なわれる。加熱源としては、照射型加熱（遠赤外線、赤外線など）、伝熱型加熱（熱板、熱ロールなど）、

13

14

雰囲気型加熱（ガス炉、電気炉など）など種々の方式が適用できる。接着剤を融着した被着材は必要な加工を行つた上でライン上、形態上適当な方法で加熱硬化接着を完了する。例えば通常は熱プレス、オーブン、高周波誘導加熱、高周波誘電熱、超音波^加接着などである。

接着条件としては100～300℃の温度条件下0.5秒～90分の加熱時間、若干の加圧下である。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

常温固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート1009（エポキシ当量平均2,950g/eq シエル化学製）、同エビコート1001（エポキシ当量平均4,750g/eq シエル化学製）、グラファイト粉末（日本黒鉛商事製CP）を重量比にて10:2:3で180℃で熔融混合し、粉砕したもの100部とカルボキシル基濃度1meq/gの末端カルボン酸型ポリエステル（平均分子量約8,000、液化温度

15

を用いて、上記接着剤を融着し、125mmラップにて、同様の油面鋼板と合せて熱プレス接着（180℃×5分）を行つた。引張りせん断強度を測定した所、5ピースの平均で202Kg/cm²の良好な値を示した。

比較例1

実施例1において、グラファイトを配合していない粉末状接着剤を使用し実施例1と同様にテストした所、0.3mm油面冷間圧延鋼板上での融着性は不良で、塗膜のちぢみ、ホールを生じ、180°、90°まげのいずれにても浮き、はくりを生じ、打ち抜き加工性はなかつた。さらに接着後のT-はくり強度は平均0.5Kg/25mm、引張りせん断強度は32Kg/cm²と低かつた。

実施例2

実施例1の粉末状接着剤100部に対し、熱可塑性樹脂粉末として熱可塑性ポリエステル粉末（東亜合成化学工業製PES-140P）15.5部を配合し、粉末状接着剤を得た。このものを実施例1と同様にテストしたが、×印クロス

カット性と、2-メチルイミダゾールを重量比にて10:1で180℃で熔融混合し、粉砕した硬化剤3部をよく攪拌配合し、粉末状接着剤を得た。このものを防錆油を50～60mg/dm²塗布した0.3mm厚冷間圧延鋼板上に3000g/m²散布し、遠赤外炉にて2分間で融着を行つた。融着塗膜は強固であり、ナイフによる×印クロスカットにても浮き、はがれを生ぜず、塗膜を内側にして2Tの180°まげ変形、塗膜を外側にして、2Tの90°まげ変形においても浮き、はがれを生じなかつた。又、25mm巾100mm長のたんざく形に打ち抜きを行つても浮き、はがれを生ぜず、この打ち抜き品と、上記防錆油を50～60mg/dm²塗布した0.3mm厚冷間圧延鋼板（25mm×100mm）を重ね合せ、熱プレスにて、180℃、10分間加熱接着を行いT-はくり強度を測定した所、5ピースの平均で平均強度が4.8Kg/25mmであつた。又、同様にして、50～60mg/dm²の防錆油をほどこした、2.0mm厚の冷間圧延鋼板（25mm×100mm）

16

スカフト性、曲げ加工性、打ち抜き加工性は良好で、接着強度はT-はくり9.6Kg/25mm、引張りせん断207Kg/cm²と良好であつた。

実施例3

常温固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート1009、同エビコート1004（エポキシ当量平均950g/eq シエル化学製）、4官能エポキシ樹脂エポトートYH-1402（東都化成製エポキシ当量平均200g/eq）、グラファイト（日本黒鉛商事製ACP）を重量比にて、10:2:1:4で熔融混合し、粉砕したもの100部と、硬化剤であるジシアンジアミド誘導体粉末（旭化成工業製D-610）、3部、熱可塑性樹脂としてのケン化EVA樹脂粉末（武田薬品工業製デユミラン）10部を配合して、粉末状接着剤を得た。実施例1と同様にテストした所、×印クロスカット性、曲げ加工性、打ち抜き加工性は良好で、接着強度はT-はくり6.4Kg/25mm、せん断208Kg/cm²と良好であつた。

18

17

比較例2

実施例1と同じエポキシ樹脂粉末即ちエポコート1009、エポコート1001を重量比にて10:2で180℃で熔融混合し、粉碎したものの80部と実施例1と同じ末端カルボン酸型ポリエステルと2-メチルイミダゾールを重量比にて10:1で180℃で熔融混合し、粉碎した硬化剤3部と実施例1と同じグラファイト粉末20部を攪拌配合した粉末状接着剤を(4)実施例1と同様にテストした所、油面融着時に流延性が不良のため、熔融塗膜とならず、裏がえしにして手でたたくと接着剤粉末の脱落部を生じ、90°曲げ、180°曲げにおいてクラックを生じ、簡単にはがれができた。

実施例4

常温固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂エポコート1009、同エポコート1001、グラファイト粉末(日本黒鉛商事(株)製CP)を重量比にて10:2:4で180℃で熔融混合し、粉碎したものの100部と、無水トリメリット酸

イミダゾール、グラファイト粉末(日本黒鉛商事(株)製CP)を重量比にて、10:2:10で180℃で熔融混合し、粉碎したもの5部と、ポリエチレン粉末(製鉄化学工業(株)製UF-20)12部を配合して粉末状接着剤を得た。実施例1と同様にテストした結果、融着塗膜の密着性は良好で×印クロスカット性、折り曲げ加工性、打ち抜き加工性良く、接着強度はT-はくり9.2Kg/25mm、引張りせん断19.6Kg/cm²と良好であつた。

比較例3

実施例2においてグラファイト粉末の代りにタルク粉末(日本滑石精練製)を熔融混合する以外は実施例2と同様にテストした所、油面融着性が不良で、90°曲げ、180°曲げテストにてクラックを生じ、手で簡単にはがれてしまった。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社